



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年11月 5日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第314665号

願 人
Applicant(s):

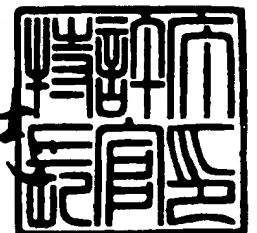
住友特殊金属株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

1999年 3月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山建志



【書類名】 特許願

【整理番号】 P6489SS

【提出日】 平成10年11月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01F 1/00
C22C 38/00

【発明の名称】 ボンド磁石用希土類磁性粉末及びその製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊
金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 山下 治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊
金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 槇田 顕

【特許出願人】

【識別番号】 000183417

【住所又は居所】 大阪府中央区北浜4丁目7番19号

【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080816

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 朝道

【電話番号】 045-476-1131

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 030362

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105343

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ボンド磁石用希土類磁性粉末及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$R_2TM_{14}B$ (R: Yを含む希土類元素、TM: 遷移金属元素) 相の界面に、アルカリ金属が該 $R_2TM_{14}B$ 相と整合して存在していることを特徴とするボンド磁石用希土類磁性粉末。

【請求項 2】

前記 $R_2TM_{14}B$ 相の界面において、前記アルカリ金属が、格子定数 $a = 4.7 \sim 5.7 \text{ \AA}$ (オングストローム) の範囲で存在することを特徴とする請求項 1 記載のボンド磁石用希土類磁性粉末。

【請求項 3】

$R_{2+x}TM_{14}B$ (R: Yを含む希土類元素、但し $0 < x \leq 0.3$ 、TM: 遷移金属元素) 100 重量部当たり、アルカリ金属 0.5 ~ 5 重量部を含むことを特徴とする請求項 1 記載のボンド磁石用希土類磁性粉末。

【請求項 4】

$R_2TM_{14}B$ (R: Yを含む希土類元素、TM: 遷移金属元素) 多結晶粒子の粒界に、アルカリ金属が拡散して、 $R_2TM_{14}B$ 結晶と整合してなることを特徴とするボンド磁石用希土類磁性粉末。

【請求項 5】

$R_2TM_{14}B$ (R: Yを含む希土類元素、TM: 遷移金属元素) 相を含有する磁性粒子から主としてなる粉末に、アルカリ金属を含浸してなり、

保磁力 (iHc) が 17 kOe 以上であることを特徴とするボンド磁石用希土類磁性粉末。

【請求項 6】

$R_2TM_{14}B$ (R: Yを含む希土類元素、TM: 遷移金属元素) 相を含有する磁性粒子から主としてなる粉末にアルカリ金属を含浸して、該 $R_2TM_{14}B$ 相の保磁力を高める工程を有することを特徴とするボンド磁石用希土類磁性粉末の製造方法。

【請求項 7】

$\text{Nd}_{2+x}\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金（但し、 $0 < x \leq 0.3$ ）を粉碎して、 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ （ R ：Yを含む希土類元素、 TM ：遷移金属元素）相を含有する前記磁性粒子を得る工程を有することを特徴とする請求項 6 記載のボンド磁石用希土類磁性粉末の製造方法。

【請求項 8】

$\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ （ R ：Yを含む希土類元素、 TM ：遷移金属元素）相を含有する磁性粒子 100 重量部当たり、0.5～7 重量部の前記アルカリ金属を含浸することを特徴とする請求項 6 又は 7 記載のボンド磁石用希土類磁性粉末の製造方法。

【請求項 9】

$\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ （ R ：Yを含む希土類元素、 TM ：遷移金属元素）相を含有する磁性粒子から主としてなる粉末にアルカリ金属を添加し、混合し、前記 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 相の融点以下の温度で熱処理して前記アルカリ金属を $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 相の界面に沿って拡散させたことを特徴とするボンド磁石用希土類磁性粉末の製造方法。

【請求項 10】

前記磁性粒子から主としてなる粉末の平均粒度が 3～400 μm の範囲であり

前記アルカリ金属の平均粒度が 0.5～3 mm の範囲であることを特徴とする請求項 9 記載のボンド磁石用希土類磁性粉末の製造方法。

【請求項 11】

$\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ （ R ：Yを含む希土類元素、 TM ：遷移金属元素）相を含有する磁性粒子の粉末に、気相成膜法を用いて、該粒子表面に前記アルカリ金属を付着させる工程と、前記付着後、前記 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 相の融点以下の温度で熱処理を行う工程と、を有することを特徴とするボンド磁石用希土類磁性粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ボンド磁石用希土類磁性粉末及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

保磁力の発生機構がピンニング型の希土類磁性粉末（例： $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ）は、所定組成の溶解インゴットを粉砕するだけでボンド磁石用の $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁性粉末を得ることができる。一方、ニュークレーション型の希土類磁性粉末（例： $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ）は、基本的に粉末粒子中の結晶粒径を単磁区粒子径以下にしなければ、実用的な保磁力が発生しない。そのため、粉末粒子中の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒径が単磁区粒子径以下となるような製法として、超急冷法やHDDR（Hydrogenation（水素化）-Decomposition（相分解）-Dehydrogenation（脱水素化）-Recombination（再結合））法が採用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、超急冷法やHDDR法は、製造設備に係る投資費用が重く、また製造条件が厳しくコストが高いという短所がある。

【0004】

本発明の目的は、磁気特性が高く、安価に製造されるボンド磁石用の希土類磁性粉末及びその製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明による希土類磁性粉末は、 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ （R：Yを含む希土類元素、TM：遷移金属元素）相の界面に、アルカリ金属が該 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 相と整合して存在している。

【0006】

本発明による希土類磁性粉末の製造方法は、 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ （R：Yを含む希土類元素、TM：遷移金属元素）相を含有する磁性粒子から主としてなる粉末にアルカリ金属を含浸する工程を有する。

【0007】

なお、本明細書において、「アルカリ金属が存在している」とは、特段のことわり書きがなく且つその記載の趣旨に反しない限り、アルカリ金属が単体として

存在している場合だけでなく、合金、化合物又はこれらの混合形態で存在している場合も含んでいる。

【0008】

本発明者らは、 $\text{Nd}_{2+x}\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物 ($x = 0.0 \sim 0.2$) を溶解した後、そのインゴットを所定の粒度になるように粉碎して希土類粉末を作製し、その粉碎粉末に Ca 金属を粒子表面から含浸させた場合、 Nd 金属を含浸させた場合よりも保磁力が大幅に向上することを知見し、さらに研究を進めた結果、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】

本発明によれば、従来の技術のようにニュークレーション型の希土類磁性粉末を無理やり結晶粒径を小さくしたピンニング型の希土類磁性粉末にせずに、ニュークレーション型の特徴をそのまま生かした高保磁力の $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 系希土類磁性粉末を提供することができる。加えて、本発明によれば、 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 系希土類磁性粉末の製造工程が簡素化されているため、製造コストが低減され、品質も安定化される。

【0010】

ここで、図1、図2 (A) 及び図2 (B) を参照して、 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ からなる主相 (強磁性相) と粒界相 (Ca 金属) がその界面で整合している場合と、整合していない場合とで、界面近傍における結晶磁気異方性の分布の相違を説明する。図1又は図2 (A) 及び図2 (B) において、横軸の「最外殻」とは主相の最も外側の原子層の位置を示し、「第2層」、「第3層」とはそれぞれ最外殻位置から内部に向かって数えて2番目、3番目の原子層の位置を示す。第 n 層とは最外殻からの距離が遠く、界面からの影響が無視できる位置を示す。図1のグラフ中、縦軸は主相の一軸異方性定数 K_1 (結晶磁気異方性の強さを示す) の大きさを示し、 K_1 の値が大きいほど主相の自発磁化の向きは磁化容易軸 (c 軸) の方向で安定化する。また、図1中、実施例 (本発明) は図2 (A) に示すように主相と粒界相が界面で整合している条件での K_1 の計算値を示し、比較例は図2 (B) に示すように粒界相の欠落などによって界面の不整合などがある場合の K_1 の計算値を示している。

【0011】

図1を参照して、比較例においては、界面からの距離によって異方性定数 K_1 の大きさが大きく変化し、最外殻における K_1 の値が内部に比べて著しく低下している。一方、実施例においては、界面からの距離によって K_1 の大きさがあまり変化せず、むしろ最外殻相において K_1 が上昇している。従って、比較例によれば、最外殻において逆磁区の核生成に要するエネルギーが局所的に低下して核生成と磁化反転が容易になるため、磁石の保磁力が低下する。一方、実施例によれば、最外殻における K_1 がむしろ内部より高いため、界面における逆磁区の核生成が抑制され、その結果磁石の保磁力が増加する。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0013】

本発明によるボンド磁石用希土類磁性粉末は、その好ましい実施の形態において、 $R_2TM_{14}B$ (R : Yを含む希土類元素、 TM : 遷移金属元素) の界面に、Ca金属などのアルカリ金属が $R_2TM_{14}B$ 結晶と整合して存在している。ここで、上記アルカリ金属がCaである場合について、粉末の保磁力が発現ないし向上する理由を説明する。

【0014】

$R_2TM_{14}B$ 結晶粒界にCa金属を拡散させた $R_2TM_{14}B$ 系磁性粒子においては、 $R_2TM_{14}B$ 結晶粒子に最隣接する粒界中のCaが、 $R_2TM_{14}B$ 結晶粒子の最外接TM位置にc軸方向の結晶場を作るようにイオン化して配置されていると考えられる。このような特定配置によって、 $R_2TM_{14}B$ 結晶粒子の最外接TMはc軸方向の結晶場を感じ、この結果、このTMサイトからの逆磁区の発生が防止され、保磁力が発現する。

【0015】

上記Rとして代表的にはNdである。ところで、 $Nd_2TM_{14}B$ 系焼結磁石において、 $Nd_2TM_{14}B$ 結晶粒子の周りに存在するNdは、fcc（面心立方構造）構造をとり、その格子定数は5.2Å（オングストローム）である。本発明

において、含浸する金属は、このNdの結晶構造と近い結晶構造を有し、このNdの格子定数に近い格子定数をもったものが好ましい。このような好ましい金属として、上記のCa (fcc、 $a = 5.582 \text{ \AA}$)等の金属、あるいは、アルカリ金属同士、または他属の金属を混合した合金 (Ca-Al等)、さらには、それらの化合物 (CaF_2 , $\text{CaO} \cdot \text{SrO}$, BaO 等)がある。例えば、Sr ($a = 6.085 \text{ \AA}$)と、Ba ($a = 5.025 \text{ \AA}$)を所定比率で合金化して、好ましい結晶構造及び格子定数を得ることができる。アルカリ金属としては、上記のCa、…等のメタル、Sr-Ba等の合金の他に、 CaF_2 、 CaO 等の化合物が用いられる。

【0016】

このように、 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 相との界面において $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 相と整合する相が立方晶系の構造をとり、特に格子定数 $a = 4.7 \sim 5.7 \text{ \AA}$ (オングストローム)の範囲で存在することが好ましい。バルク化された $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 系のボンド磁石又は焼結磁石などにおいても同様である。

【0017】

本発明によるボンド磁石用希土類磁性粉末の好ましい実施の形態においては、アルカリ金属が $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 相との界面において立方晶系の構造をとり格子定数 $a = 4.7 \sim 5.7 \text{ \AA}$ (オングストローム)の範囲で存在する。上記アルカリ金属は、上記粉末中に好ましくは単体、アルカリ金属同士又はそれ以外との合金、又は化合物、或いはこれらが混合した形態で存在する。

【0018】

界面の整合性の効果を得るには、 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 相 (以下、これを「主相」という)の界面近傍のたかだか数原子層の範囲でCa金属などのアルカリ金属 (以下、これを「粒界相」という)結晶構造が立方晶系構造になっていればよい。立方晶系構造としては、面心立方構造、ホタル石型構造、NaCl型構造等があげられ、特に、Ndの結晶構造と同様の面心立方構造は好ましい。また、主相は一般に粒界相よりも早く形成されており、主相を構成する結晶粒は単結晶になっているため、主相と粒界相が整合していることにより、結晶粒内部から外殻に至るまで結晶粒内の結晶磁気異方性が高くなり、高保磁力が得られる。

【0019】

上記の主相と粒界相の界面における原子同士の位置関係をさらに理想的に制御するには、主相と粒界相の結晶学的方位関係を特定すればよい。ここで、記号 $[hkl]$ はミラー指数が h 、 k 、 l で表される結晶面に垂直な法線の方角を表す。また、記号 $[hkl]$ の添字「主相」又は「粒界相」とは、それぞれの方向が主相、または粒界相のものであることを示す。例えば、記号 $[001]$ 主相は主相である R_2TM_{14} B相の c 軸の方角を表している。一組の方角の間に記された記号「//」は、これらの方向が互いに平行であることを示す。

【0020】

次に、記号 (hkl) はミラー指数が h 、 k 、 l で表される結晶面を表し、添字で記された「主相」、「粒界相」と、記号「//」の意味するところは方向の場合と同じである。ここで、同一の相についての方角と結晶面の表記においては、用いられるミラー指数は一般化された指数ではなく、特定の結晶方向、ないし結晶面を示している。

【0021】

例えば、下記に示すミラー指数は粒界相の固定された x 、 y 、 z 座標に基づいた指数であり、いいかえれば (221) 面と (212) 面は厳密に区別される。このような表記方法によって、主相と粒界相の空間的な方位関係は厳密に規定される。

【0022】

【化1】

記号“(221)粒界相”と記号“ $[11\bar{1}]$ 粒界相”

【0023】

界面における特定の結晶方位関係が磁石の磁気特性を向上させる理由は以下の通りである。すなわち、主相の界面近傍では、主相の結晶磁気異方性を決めている R 原子の周囲の結晶場が、隣接する粒界相の原子配列の影響を受けて変化する。粒界相の結晶方位が主相に対して、下記の(A)～(E)の関係を有する場合、粒界相の Ca 金属と、主相中の R 原子とが上記の結晶場の異方性を強める位置関係にあるため、主相の界面近傍での結晶磁気異方性が高まる。その結果、粒界近傍で

の逆磁区発生が困難となり、容易に磁化反転することができないため保磁力が向上すると考えられる。

【0024】

【化2】

(001)主相// (110) 粒界相かつ $[110]$ 主相// $[001]$ 粒界相 …(A)

(001)主相// (221) 粒界相かつ $[110]$ 主相// $[1\bar{1}\bar{1}]$ 粒界相 …(B)

(001)主相// (111) 粒界相かつ $[100]$ 主相// $[1\bar{1}0]$ 粒界相 …(C)

(001)主相// (201) 粒界相かつ $[110]$ 主相// $[010]$ 粒界相 …(D)

(001)主相// $(2\bar{2}3)$ 粒界相かつ $[110]$ 主相// $[110]$ 粒界相 …(E)

【0025】

上記の説明において、主相中のR原子の結晶場に影響を与える粒界相の原子は、主相に隣接する界面の近傍の原子に限られる。したがって、本発明において、粒界相の結晶構造（上記の主相）と粒界相の方位関係は両相の界面の近傍のたかだか数原子層の範囲で成立していればよい。

【0026】

この際に、主相と粒界相の成分元素、あるいは組成の違いによって両相の格子定数の比率が異なるために、結晶方位が若干ずれることもある。しかし、このずれの角度はたかだか 5° 以内であるため、たとえずれたとしても主相中のR原子の結晶場に与える影響は少なく、所期の効果を発現することができる。

【0027】

本発明において、Caなどのアルカリ金属以外に、粒界相として好ましい金属、合金、または化合物は、室温よりも高く、かつ、主相の融点、または分解速度よりも低い融点、または分解温度を有し、熱処理によって主相の周りに拡散させることが容易なものである。また、粒界相を構成する原子は主相の最外殻原子に対して陽イオンとしてふるまい、主相の結晶磁気異方性を高めるものが好ましい。特に、少なくとも強磁性粒子に隣接する粒界相部分に陽イオン源を含む結晶を析出し、強磁性相に隣接する粒界相の結晶構造において、強磁性粒子の最外殻に

位置する希土類元素イオンの4f電子雲が伸びている方向に陽イオンを位置させることが好ましい。上記の条件を満たす金属を、アルカリ金属を含めて例示すれば、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、すべての遷移金属元素（Zn、Cdを含む）、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pbの一種以上などである。また、Be、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Sn、Ba、Hf、Ta、Ir、Pbの一種以上である。また、これらの金属同士の合金、または金属間化合物あるいはそれらの化合物も粒界相となり得るが、以上に挙げた例は本発明の適用範囲を限定するものではない。

【0028】

〔微量添加元素の範囲〕

本発明において、主相と粒界相との整合性を高めるためないし磁気特性を高めるために、主として金属元素又は半金属元素を微量に添加することは好ましい実施形態である。上記の微量添加元素は、粒界相に濃縮偏在して界面の濡れ性を高めたり、あるいは界面の不整合な位置に拡散して粒界相の格子定数を調整して界面エネルギーを下げ、界面の整合性を高める効果があり、その結果として磁石の保磁力が向上する。

【0029】

上記の働きをする微量添加元素としては、粒界相中に固溶しうる元素が好ましく、例えば、C、N、Al、Si、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、これら以外の上述の金属元素などがあるが、以上に挙げた例は本発明の適用範囲を限定するものではない。上記の目的で添加する元素の添加量は、磁石全体に対する割合で1.0wt%以下で良好な磁石の残留磁束密度が得られ、0.05wt%以上で所定の効果が得られるので、添加量の範囲は0.05～1.0wt%が好ましい。より好ましい範囲は0.1～0.5wt%である。微量添加元素の添加方法は、母合金に初めから含有させる、粉末冶金的手法で後から添加するなど、磁石の製造方法に応じて適宜選択できる。また、上記微量元素などが主相（強磁性相）に侵入し又は主相を構成する元素を置換してもよい。

【0030】

本発明によるボンド磁石用希土類磁性粉末は、その好ましい実施形態において、1つの $R_2TM_{14}B$ 結晶を含む粒子にCaを含浸させ、この $R_2TM_{14}B$ 結晶の周囲の少なくとも一部、好ましくは全周がCaを含む粒界相で覆われたものである。

【0031】

あるいは、複数の $R_2TM_{14}B$ 結晶を含む粒子（ $R_2TM_{14}B$ 多結晶粒子）にCaを含浸させることにより、多結晶の粒界にCaを拡散させ、各 $R_2TM_{14}B$ 結晶の周囲の少なくとも一部、好ましくは全周がCaを含む粒界相で覆われたものである。図3は、多結晶粉末（後者）の場合の結晶組織を説明するための図である。

【0032】

$R_2TM_{14}B$ 結晶の界面が十分に覆われ、保磁力が向上された粉末を、 $R_2TM_{14}B$ （R：Yを含む希土類元素、TM：遷移金属元素）相を含有する磁性粒子100重量部当たり、好ましくは0.5～7重量部の前記アルカリ金属を含浸することにより得ることができる。さらに好ましくは、1～7重量部の前記アルカリ金属を含浸する。

【0033】

本発明によれば、 $R_2TM_{14}B$ （R：Yを含む希土類元素、TM：遷移金属元素）相を含有する磁性粒子から主としてなる粉末に、アルカリ金属を含浸することにより、17kOe以上、さらには20kOe以上の保磁力（iHc）を有するボンド用希土類磁性粉末を得ることができる。

【0034】

本発明によるボンド磁石用希土類磁性粉末においては、 $R_2TM_{14}B$ （R：Yを含む希土類元素、TM：遷移金属元素）相の他に、B-rich相、R-rich相が含まれていてもよい。また、R-TM-O相、 R_3TM 相が共存していてもよい。特に、R-TM-O相が $R_2Fe_{14}B$ 相に整合して共存していることが好ましい。R-(Fe, Co)-B相が存在する場合、 R_3TM 相がR-(Fe, Co)-B相に整合して共存していることが好ましい。

【0035】

本発明によるボンド磁石用希土類磁性粉末の製造方法は、その好ましい実施形態において、下記の工程を含む。

【0036】

- (1) 所定成分の原料からインゴットを溶製する。
- (2) インゴットを粉砕して、原料粉末（含浸前粉末）を得る。
- (3) 上記（2）の粉末に、Caなどのアルカリ金属を含浸し、 $R_2TM_{14}B$ 相とアルカリ金属が整合した粉末を得る。

【0037】

さらに、上記（3）の粉末を用いて、下記の工程からボンド磁石を製造することができる。

【0038】

- (4) 上記（3）の粉末に、ボンド、助剤を添加し、混練する。
- (5) 混練物をプレス成形する。
- (6) 成形体を加熱硬化する。
- (7) 硬化体の表面をコーティングをする。

【0039】

本発明によれば、原料粉末（含浸前粉末）として、低コストの鑄造法によって得られるインゴットを粉砕したもの（鑄造インゴット粉砕粉末）を用いても、高保磁力の磁性粉末（含浸粉末）を得ることができる。他に、原料粉末（含浸前粉末）として、溶湯急冷法による薄板粉砕粉末、超急冷法、直接還元拡散法、HDDR法（水素含有崩壊法）、アトマイズ法などの公知の方法によって得られた粉末の一種又は二種以上を選択して用いることができる。

【0040】

次に、好ましい出発原料（原料粉末又はその母合金、或いは母合金の原料組成）の組成を説明する。

【0041】

R中、NdとPrの合計を50at%以上とすることにより、得られる磁石の保磁力と残留磁化が向上するので好ましい。また、保磁力を向上させるためにNd

の一部をDyやTbで置換することも好ましい。TMは、特にFe又はCoが好ましい。TM中のFeが50at%以上で保磁力と残留磁化が向上するので好ましい。この他、さまざまな目的で上記以外の添加元素を添加することも可能である。

【0042】

$R_2TM_{14}B$ 相を構成するR、TM及びBに係る好ましい組成について説明する。好ましくは、組成範囲をR:8~30at%、B:2~40at%、残部主としてTMとする。また、好ましくは、組成範囲をR:8~30at%、B:2~40at%、Fe:40~90at%、Co:50at%以下とする。さらに、好ましくは組成範囲をR:11~50at%、B:5~40at%、残部主としてTMとする。より好ましくは、組成範囲をR:12~16at%、B:6.5~9at%、残部主としてTMとする。一層好ましくは、組成範囲をR:12~14at%、B:7~8at%、残部主としてTMとする。また、用いる原料は必ずしも単一の所要組成からなる必要はなく、異なる組成の合金を粉砕した後、混合し所要組成に調整して用いることもできる。

【0043】

また、主相において、Bの一部ないし大部分がC、Si、Pなどのいわゆる半金属元素で置換されるように、これらの半金属元素を添加してもよい。例えば、BをCで置換する場合、 $B_{1-x}C_x$ ；但し好ましくはxは少なくとも0.8まで可である。

【0044】

次に、原料粉末（含浸前粉末）に対する、Ca金属などのアルカリ金属の好ましい含浸量（添加量）を説明する。好ましくは、 $R-TM-B$ （R:Yを含む希土類元素、但し $0 < x \leq 0.3$ 、TM:遷移金属元素）100重量部当たり、アルカリ金属0.5~7（さらに好ましくは1~5）重量部を含浸する。この実施の形態によれば、安価なアルカリ金属の添加によって、高価な希土類の使用量を制限しても、高い保磁力を得ることができる。

【0045】

Ca金属などのアルカリ金属の含浸方法として、好ましくは、 $R_2TM_{14}B$ （R:Yを含む希土類元素、TM:遷移金属元素）相を含有する磁性粒子から主と

してなる粉末にアルカリ金属粉末を添加し、混合し、 $R_2TM_{14}B$ の融点以下の温度で熱処理してアルカリ金属を $R_2TM_{14}B$ 相の界面に沿って拡散させる。

【0046】

上記実施の形態において、磁性粒子から主としてなる粉末の平均粒度が $3 \sim 400 \mu m$ の範囲、一方アルカリ金属粉末の平均粒度が $0.5 \sim 3 mm$ 、さらには $1 \sim 3 mm$ の範囲とすることが好ましい。これによって、 $R_2TM_{14}B$ 相の界面が十分な面積でアルカリ金属と整合する。

【0047】

また別に、希土類磁性粉末にCa等のアルカリ金属を粒子表面から含浸させる方法としては、真空蒸着法、スパッターリング法、イオンプレーティング法、CVD法、PVD法などの気相成膜法によって、磁性粒子表面にCaなどアルカリ金属を付着させた後、不活性ガス雰囲気中もしくは真空中で熱処理することにより磁性粉末内部まで上記Caなどが粒界に沿って拡散浸透すると同時に、粒子表面上でも磁性原子と整合する（完全に結合する）。

【0048】

上記熱処理の温度は、 $R_2Fe_{14}B$ 相が溶けない温度（ $R=Nd$ の場合は $< 1200^\circ C$ ）で、しかもCa金属が十分に拡散する（溶けるかもしくは蒸発する）温度が好ましい。すなわちCa金属の融点は $851^\circ C$ であるため、熱処理温度としては、 $600 \sim 800^\circ C$ が好ましい。

【0049】

Ca金属が $R_2Fe_{14}B$ 相の界面において、面心立方構造をとるためには、熱処理後の冷却速度を $10 \sim 200^\circ C/min$ の範囲内とすることが好ましい。このように冷却に十分時間をかけることにより、Ca金属を含む液相状の粒界相が過冷却にならずに、冷却時に規則正しい結晶構造をとることが可能になる。粒界相が非晶質ではなく面心立方構造をとることにより、主相と粒界相の界面における原子同士の位置関係が規則正しくなり、両者の整合性が保たれる結果、界面が逆磁区発生の起点となる可能性が減少し、高保磁力が実現する。より好ましい焼結後の冷却速度の範囲は $20 \sim 100^\circ C/min$ である。

【0050】

またCa等のアルカリ金属は、非常に酸化しやすいために該金属を磁性粉末粒子に付着、含浸させた後は樹脂コーティングあるいはメッキコーティングさらにTiNコーティングを行い、防錆処理を施すことが好ましい。

【0051】

Ca等のアルカリ金属は比較的融点（851℃）が低いため、Ca等が含浸されている本発明による希土類磁性粉末をバルク化するには、ボンドを用いることが好ましい。

【0052】

ボンド磁石の成形工程としては、圧縮成形、押出成形、射出成形、圧延成形など、公知の工程を用いることができる。また、ボンドとしては、例えば、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、ゴムなどの種々の材料を用いることができる。

【0053】

得られたボンド磁石を、必要に応じて、洗浄、面取り、電解メッキ、無電解メッキ、電着塗装、樹脂塗装などの表面処理を施し、着磁をして永久磁石として用いることができる。

【0054】

また、本発明による希土類磁性粉末を金型中に給粉し、磁界中で配向しながら圧縮成形してもよい。この際に、例えば特開平8-20801号公報に開示されているように、合金粉末の流動性を高めて給粉を容易にする目的で合金粉末にバインダーを添加してスプレー造粒を行うことも好ましい。あるいは、特開平6-77028号公報に開示されているように、合金粉末にバインダーを加えて金属射出成形法によって複雑形状品の成形を行うことも可能である。

【0055】

本発明による $R_2TM_{14}B$ 系磁性粒子から主としてなる粉末へCa金属等を含浸する技術は、 $R_2TM_{14}B$ 系の薄膜磁石の保磁力向上の手段としても利用できる。例えば、真空蒸着法やスパッターリング法によって作製した $Nd_2Fe_{14}B$ 系の薄膜磁石の上にCaなどのアルカリ金属を付着させて磁気特性を一段と向上させることもできる。

【0056】

なお、本明細書において、数値範囲に関する記載は、その上下限值のみならず、その数値範囲に含まれる任意の中間値を含むものとする。

【0057】

【実施例】

以上説明した本発明の実施の形態をさらに明確化するために、本発明の一実施例を説明する。

【0058】

[実施例1]

表1に示す成分からなる原料をArガス雰囲気中で高周波溶解してインゴットを作製した。このインゴットを粗粉碎、さらにジェットミル粉碎して表2に示す平均粒径まで粉碎した。各粒度の磁性粉末100重量部に顆粒状(～1mm)のCa金属を4重量部添加して混合した後、真空中で表4に示す温度で2時間熱処理した。

【0059】

得られた磁性粉末の残留酸素量と磁気特性を表3に示す。比較のため、下記の超急冷法によって得られた粉末(商品名「MQP」、米MQI社製)と、下記のHDDR法によって得られた粉末の組成を表3に、製造条件と、得られた粉末の残留酸素量及び磁気特性を合わせて表4に示す。

【0060】

[比較例：超急冷法]

下記の表3に示す組成のインゴットを石英管ノズル内においてArガス中で高周波溶解した後、Cu製の回転ロール上に溶湯を噴射して超急冷リボンを得、得られたリボンを平均粒径 $250\mu\text{m}$ に粉碎した後、Arガス中で 650°C 、15分の熱処理をした。

【0061】

[比較例：HDDR法]

下記の表3に示す組成のインゴットを水素中で 800°C 、2時間、水素化处理した後、続いて真空中で 800°C 、1時間、脱水素処理し、得られた磁石粉末を平均粒径 $400\mu\text{m}$ に粉碎した。

【0062】

【表1】

インゴットの原料組成

	インゴット No.	$Nd_{2+x}Fe_{14}B$
		x
NdFeB化合物	1	0.0
	2	0.10
	3	0.20

【0063】

【表2】

磁性粉末の平均粒径

	インゴットNo.	平均粒度 (μm)	残留酸素量 (ppm)
NdFeB化合物	1	4.5	4200
	1	45.0	2400
	1	157.0	1100
	2	4.1	4600
	2	160.0	1500
	3	3.5	4800
	3	450.0	1300

【0064】

【表3】

超急冷法、HDDR法による粉末の組成 (wt%)

	Nd	Dy	Fe	Co	Ga	Zr	B	O ₂	C
超急冷法 MQP(B)	265	-	bal	50	-	-	0.98	0.04	0.03
HDDR法	27.5	0.7	bal	148	0.5	0.14	1.01	0.10	0.03

【 0 0 6 5 】

【表 4】

製造条件と磁気特性

	サ プル No.	イン ゴット No.	平均 粒度 (μm)	含浸 金属	熱処理 温度 $^{\circ}\text{C}$	残留 酸素量 (ppm)	磁気特性	
							Br (kG)	iHc (kOe)
実 施 例 1	1	1	4.5	Ca	600	5200	12.6	10.7
	2	1	4.5	Ca	700	5300	12.5	14.3
	3	1	4.5	Ca	800	5300	12.5	12.9
	4	1	45.0	Ca	700	3000	10.5	17.7
	5	1	157.0	Ca	700	1400	8.2	21.5
	6	2	4.1	Ca	700	5800	12.3	15.5
	7	2	160.0	Ca	700	1800	10.1	22.4
	8	3	3.5	Ca	700	5900	12.0	22.9
	9	3	450.0	Ca	700	1600	7.8	7.1
比 較 例	超急 冷法	-	250	-	-	400	8.5	9.5
	HDD R法	-	400	-	-	1000	11.5	15.7

【0066】

表4に示したように、実施例1に係る方法によれば、比較例である超急冷法、HDDR法によって得られる粉末と比較しても、同等以上の粉末が得られた。実施例1に係る方法は、超急冷法及びHDDR法と比べて、工数が少なく低コストであるから、実施例1の方法によって得られた粉末は工業上きわめて有用である。また、実施例1においては、平均粒度が小さい方が、高い磁気特性が得られた。サンプルNo. 9のように、結晶粒径（平均粒度）が $400\mu\text{m}$ を超える場合には、Caが結晶粒界に沿って含浸していくことが困難となり、保磁力が比較的小さくなると考えられる。

【0067】

[実施例2]

実施例1の各平均粒径の磁性粉末にCa金属を $5\mu\text{m}$ の膜厚になるように真空

蒸着した後、真空中で表5に示す温度で2時間熱処理した。製造条件と得られた磁性粉末の残留酸素量及び磁気特性を表5に示す。

【0068】

【表5】

製造条件と磁気特性

	サ ブル No.	イン ゴット No.	平均粒度 (μm)	含浸用 蒸着 金属	熱処理 温度 $^{\circ}\text{C}$	残留 酸素量 (ppm)	磁気特性	
							Br (kG)	iHc (kOe)
実 施 例 2	1	1	4.5	Ca	700	5600	12.6	10.4
	2	1	45.0	Ca	700	3300	10.6	8.8
	3	1	157.0	Ca	700	1600	8.6	13.5
	4	2	4.1	Ca	700	6200	12.4	12.4
	5	2	160.0	Ca	700	2200	10.2	14.4
	6	3	3.5	Ca	700	6100	12.2	14.9
	7	3	450.0	Ca	700	1800	8.2	5.8

【0069】

表5に示したように、真空蒸着法のような気相成膜法によっても、高保磁力の粉末が得られた。

【0070】

【実施例3】

実施例1の平均粒径が4.1 μm のインゴットNo. 2の粉碎粉100重量部に、表6に示す含浸物質を4重量部添加して混合した後、真空中で表6に示す温度で2時間熱処理した。得られた磁性粉末の磁気特性を表6に示す。表6に示したように、実施例3に係る方法によればアルカリ金属として合金や化合物を用いた場合においてもすぐれた磁気特性を有する磁性粉末が得られた。

【0071】

【表 6】

	サンプル No.	含 浸 物 質			熱処理 温度 (°C)	磁気特性	
		物質名	結晶構造	格子定数 (Å)		Br (kG)	iHc (kOe)
実施例 3	1	Ca-Al 合金	面心立方構造	4.70	600	12.2	13.5
	2	Sr-Ba 合金	面心立方構造	5.53	700	12.0	12.7
	3	CaF ₂	萤石型構造	5.46	800	12.5	15.3
	4	CaO	NaCl 型構造	4.81	700	11.8	13.8
	5	SrO	NaCl 型構造	5.16	700	10.7	12.8
	6	BaO	NaCl 型構造	5.54	700	11.5	11.9

【0072】

【発明の効果】

本発明によって得られるボンド磁石用希土類磁性粉末は、従来の超急冷法、HDDR法によって得られる粉末と比較しても、磁気特性にすぐれ、かつ、比較的簡単な製造方法で製造できる。このため、本発明の粉末を用いることにより、希土類ボンド磁石の製造コストを低減でき、安価で磁気特性の高い希土類ボンド磁石を提供することが可能である。本発明の粉末は、特に高保磁力材用の磁性粉末として有用となるものである。また、今後磁石寸法の小型化が一層要求される中で、本発明は、超小型のNd₂Fe₁₄B系磁石の保磁力向上にも大いに役立つ技術を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

界面からの距離と結晶磁気異方性の関係を説明するための図であって、白丸が実施例の一軸異方性定数K₁、黒丸が比較例の一軸異方性定数K₁を示す。

【図 2】

(A) は主相と粒界相が整合している様子を示すモデル図、(B) は主相と粒界相の界面が整合していない様子を示すモデル図である。

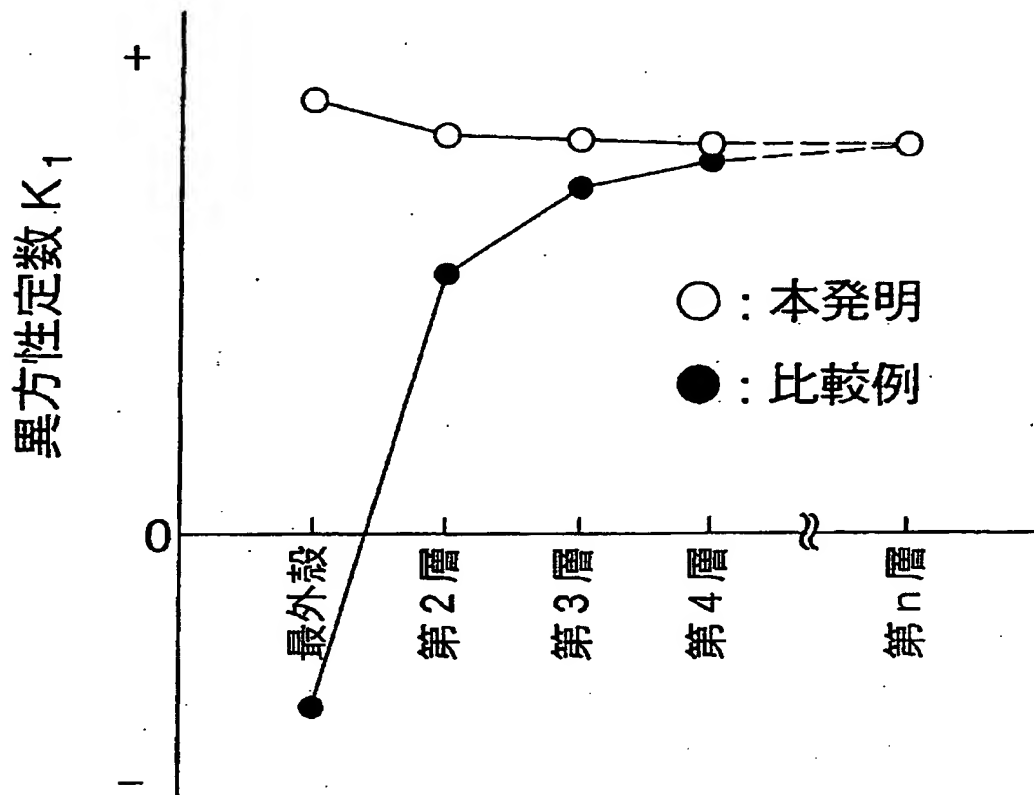
【図3】

本発明の一実施形態に係るボンド磁石用希土類磁性粉末 ($R_2TM_{14}B$ 多結晶粉末) の結晶組織を説明するための図である。

【書類名】

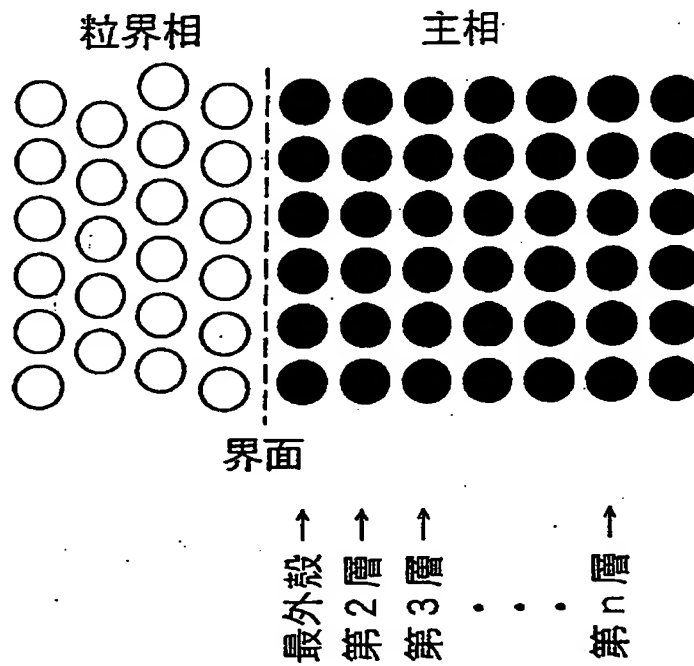
図面

【図1】

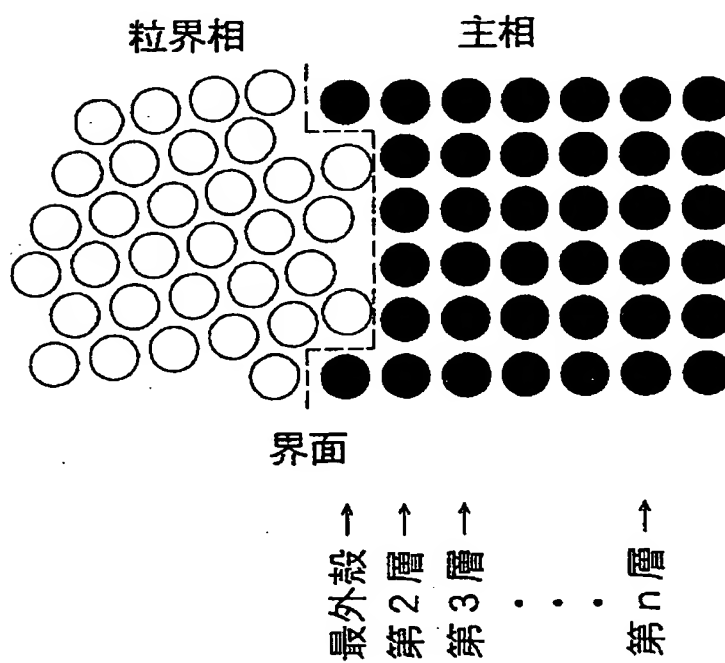


【図2】

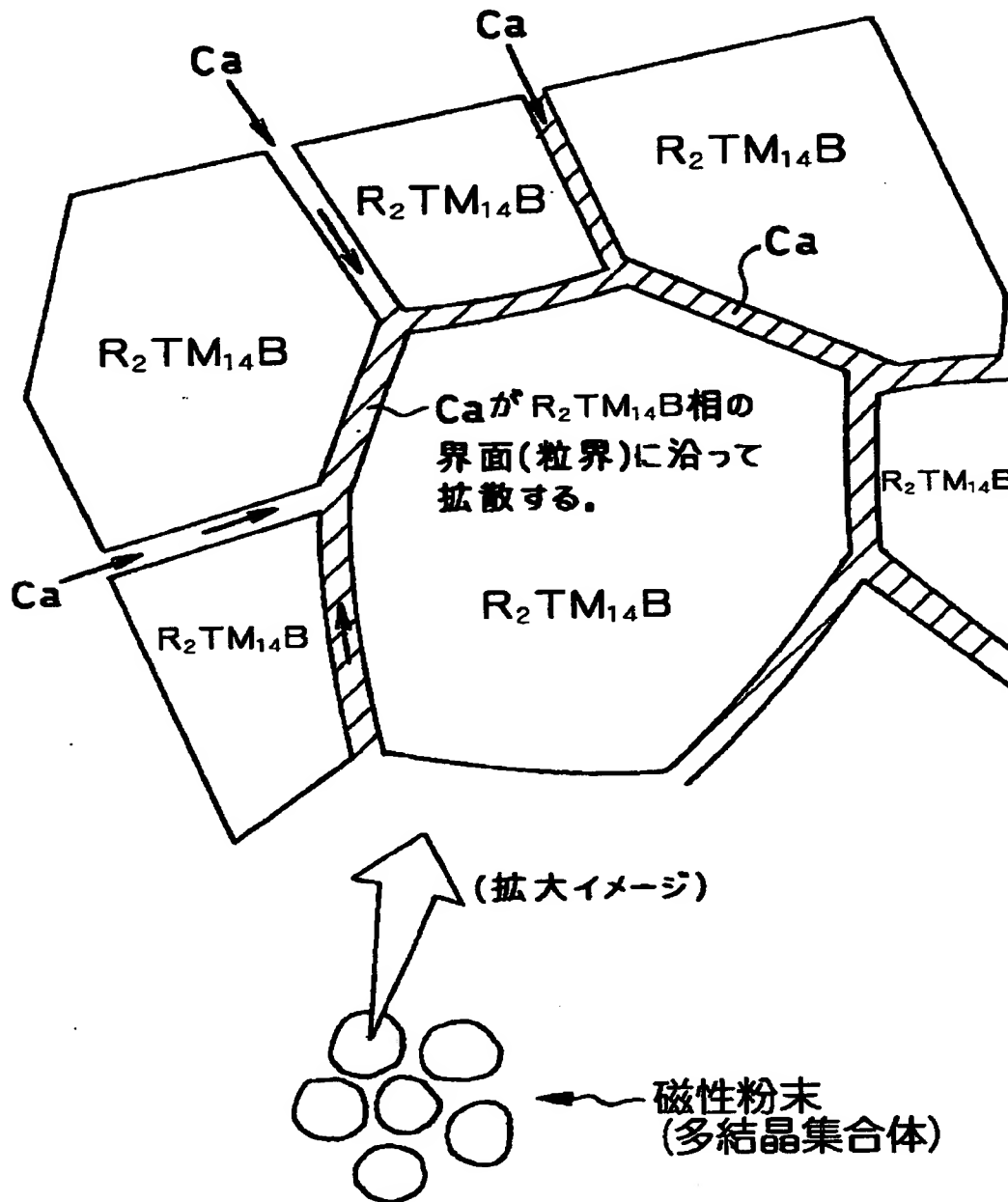
(A)



(B)



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

磁気特性が高く、安価に製造されるボンド磁石用の希土類磁性粉末及びその製造方法の提供。

【解決手段】

$R_2TM_{14}B$ (R : Yを含む希土類元素、 TM : 遷移金属元素) 相の界面に、アルカリ金属が格子定数 $a = 4.7 \sim 5.7 \text{ \AA}$ (オングストローム) の範囲で存在し $R_2TM_{14}B$ 相と整合している高保磁力の希土類磁性粉末である。 $iH_c = 17 \text{ kOe}$ 以上の高保磁力粉末を、 $R_2TM_{14}B$ 相を含むインゴットを粉砕してアルカリ金属粒子と混合し熱処理することにより、低コストで得ることができる。

【選択図】

図 3

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000183417

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

【氏名又は名称】

住友特殊金属株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100080816

【住所又は居所】

神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目20番12号

望星ビル7階加藤内外特許事務所

【氏名又は名称】

加藤 朝道

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183417]

1. 変更年月日	1990年 8月13日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
氏 名	住友特殊金属株式会社